

優先権主張	
国名	アメリカ合衆国
出願日	1972年2月1日
出願番号	第222680号
出願日	年 月 日
出願番号	第 号
出願日	年 月 日
出願番号	第 号



(2. 2007)

特 許 願

昭和48年1月31日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

- 発明の名称 ^{セーフハウ} オレフィン性不飽和モノマーの変色を ^{ベンゾキノ} 減少させる方法
- 発明者
住 所 アメリカ合衆国オハイオ州マリエツタルート1
氏 名 ヴィンセント・ツン・チエン・チヤン
- 特許出願人
住 所 アメリカ合衆国ニューヨーク州10017・ニューヨーク・パークアヴェニュー270
名 称 ユニオン・カーバイド・コーポレーション
(氏名)
代表者 エドワード・ジー・グラリアー
- 代 理 人 〒107
住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日本自転車会館
氏 名 (6078) 弁理士 小 田 島 平 吉
電 話 585-2256

48 012098

方 式 査 査



明 細 書

1〔発明の名称〕

オレフィン性不飽和モノマーの変色を減少させる方法

2〔特許請求の範囲〕

ベンゾキノンの存在によって変色した酸化重合することのできるオレフィン性不飽和モノマーに、オレフィン性不飽和共役ジエンを、存在するベンゾキノンのディールス-アルダー付加物を生成するのに充分なだけの量において加え、ベンゾキノンの存在によって生じた望ましくない変色を除去することを特徴とする、酸化重合することのできるオレフィン性不飽和モノマーにおけるベンゾキノンの存在によって生じる望ましくない変色を減少させる方法。

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 48 - 85501

④公開日 昭48.(1973) 1.13

②特願昭 48-12098

②出願日 昭48.(1973) 1.31

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6231 43	16 A0
6811 43	16 A03
6529 43	16 B63/11
6430 43	16 C1
6785 43	16 C21
6785 43	16 B22
6349 43	16 C413
6762 44	16 D51
6674 44	16 D416
6915 44	16 D21
6365 43	16 C841
6652 43	16 B941
6512 4A	13(9)G1
6939 4A	13(9)G41

8〔発明の詳細な説明〕

本発明は酸化重合することのできるオレフィン性不飽和モノマー中に存在するベンゾキノンによる変色の減少に関するものである。

工業的に使用されている多くの重合可能なオレフィン性不飽和モノマー、たとえばスチレン、α-メチルスチレン、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルは高い重合速度を有するため、それらの製造最中、特に蒸留されているときに蒸留塔、種々の管系等内で酸化的に誘起される重合反応を受けやすく、安定剤の使用が必要となる程である。望ましい安定剤の一種はヒドロキノンである。1971年8月20日に出願した米国特許願第178658号には、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの蒸留中における安定

化を促進させるためのヒドロキノンとベンゾキノ
ンとの混合物の使用が記載されている。

供られる蒸留されたモノマーはその内に少量の
そのような安定剤を含有する。安定剤がヒドロキ
ノンだけであるならば、蒸留されたモノマーは無
色であるが、長期間にわたって放置すると変色し
はじめる。そのような変色はヒドロキノンのベ
ンゾキノンへの酸化によって生じかつ後者はい
きなくない変色を与える発色団を有することが認め
られてきた。安定剤としてヒドロキノンとベンゾ
キノンとの混合物を選択するならば、蒸留された
直後の生成物は好ましくない変色を有するであろ
う。

本明細書にはベンゾキノンを含有するそのよう
なモノマーの変色を除去するための方法が記載さ

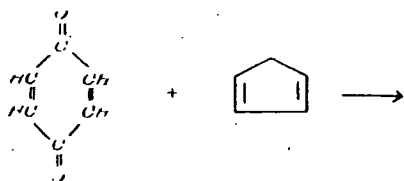
- 8 -

本発明の背後にある理は重合可能なモノマー
からの発色団の除去である。ベンゾキノンはつ

れ、即ち $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ を含有することが

られている。この発色団をベンゾキノンをディ
ールスーアルダー反応を行いうる共役ジエンと反
応せしめることにより、カルボニルに対するエチ
レン性不飽和α、βを形成された基に酸化すること
によってけられる。

ジエンとしてシクロペンタジエンを用いると
この反応は下記の式で表わされる。



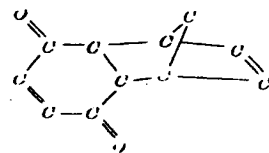
- 5 -

特開 昭48-85501 (2)

れている。本発明の方法は、即座に
効果が現われかつ処理される着色したモノマーの
化学的および物理的特性を変えることがない。該
モノマー中に存在するベンゾキノンを処理
されるモノマーの着色無色の成分に酸化すること
を含む。

本発明の方法はオレフィン性不飽和共役ジエン
を重合可能なオレフィン性不飽和モノマーに加え
ることを言ひ、該モノマーはそれに望ましくない
着色を与えるのに充分な量のベンゾキノンを含有
するものである。ベンゾキノンの存在によって生
じる望ましくない着色を除去するためには、加え
られるジエンの量は存在するベンゾキノンと一様
にディールスーアルダー付加物を生成するのに充
分な量であるべきである。

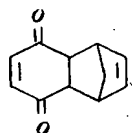
- 4 -



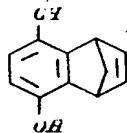
上記の式において、シクロペンタジエン 1 モル
をベンゾキノン 1 モルと反応させる。この方法は例
えられるモノマーから発色団を除去して満足でき
る外に示す生成物を提供するのに充分である。モ
ノマーの使用者に許容される着色の程度は典型的
にその種の使用者に独自の着色基準に依存し、従
って、本発明の方法によるベンゾキノンの酸化の程
度も同様に依存するであろう。存在するベンゾキ
ノンによって提供される全発色団を完全に酸化す
ると、モノマーの着色の原因が完全に排除される。
従って、少なくとも共役ジエン 2 モルを存在する

- 6 -

ベンゾキノン 1 モルに対してモノマーに相当するか、または少なくともジエン 1 モルを存在するベンゾキノン 1 モルに対して加え、その後下記式に示す如くディールスーアルダー付加物を酸性触媒によって付加物のエノール化を行ふことによりカルボニルを -OH に、転化すると、望ましい発色減少が達成される。



エノール化
酸性触媒



ディールスーアルダー付加物の生成は、既知のディールスーアルダー反応条件に従って行なわれる、そのような条件は選択されたジエンの反応性に依存し、たとえば数種のジエンはベンゾキノンと同様の条件下、たとえば室温（20℃～28℃）

- 7 -

色団を除去する任意のジエンである。そのような共役ジエンの例はたとえばブタジエンの如く分子量 54 程度の低い分子量を有するものであり、そしてビベリレン（シスおよびトランス-1,8-ペンタジエン）、イソプレン、シクロペンタジエン、2-フェニルブタジエン、1,1'-ビシクロヘキサン、2,8-ジメチルブタジエン、1,8-シクロヘキサジエン、1-フェニルブタジエン、9,10-ジメチルアントラセン、1,2-ジメチリデンシクロヘキサン、1,2-ジエチリデンシクロヘキサン、1-メトキシブタジエン、1,1'-ビシクロペンテン、アロオシメン、等が含まれる。数種のジエンは他のように早くはディールスーアルダー付加物を生成せず、従って反応の遅いジエンは一般に高濃縮かつ高い反応温度において使用される。

- 9 -

特開 昭48-85501 (3)
において付加物を生成し、一方他のジエンは 100℃以上までの高温を必要とする。触媒はほとんど必要とされない。ジエンを選択する際の要件は、処理される重合可能なオレフィン性不飽和モノマーの如何による。モノマーが容易に空気によって酸化される場合は、本発明の方法を 100℃において空気との接触下で行なうことは望ましくない。明らかにその場合は、処理されるモノマーは不活性ガス、たとえば窒素によって包囲されるべきである。それでもなお、ベンゾキノンと約 100℃以下の温度、最も好ましくは約 70℃以下の温度においてディールスーアルダー付加物を生成するジエンを使用することが好ましい。

本発明の実行上に好適な上記のジエンは、上記の如きディールスーアルダー付加物を生成して発

- 8 -

エノール化を付加物生成と組み合わせると、発色団を除去するためにベンゾキノンと結合させるためのジエンの使用量が少なくなる。エノール化は酸性触媒による付加物の互変異性化方法として認められている通常の技術によって行なわれる。好適な酸性触媒には気体状および乾燥 HCl 、 HF 、 H_2SO_4 、トリクロル酢酸、酢酸、蟻酸等が含まれる。

使用される酸性触媒の量は、処理されるモノマーの重量を基準として百万当り約 5～約 100 以下またはそれ以上で変化されることができる。室温乃至 50℃の温度が本発明を操作するのに適当である。

ベンゾキノンを含有しかつ本発明によって処理することのできる重合可能なモノマーにはステレ

- 10 -

-3-

BEST AVAILABLE COPY

ン、 α -メチルスチレン、 β -クロルスチレン、
 β -クロルメチルスチレン、クロルブレン、アクリル酸およびメタクリル酸エステル類とよばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-プロピル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、メタクリル酸n-オクチル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸2-アントラシル、メタクリル酸2-アントラシル、メタクリル酸2-ナフチル、アクリル酸2-ナフチル、4,

- 11 -

シラン、 γ -メタクリロキシプロピル〔トリメトキシエトキシ〕シラン、等が含まれる。

上記の実施例は本発明を実行するための特定の方法を説明するものであるが、本発明は実施例中の方法に限定されるものではない。

実施例 1

2~3 GVS 着色を有する γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（重量で百万当り50部、PPM、のベンゾキノンを含有する）（100g）を蒸留した後のシクロペンタジエン0.1gで処理した。着色は周囲温度（室温-25℃）において20分間で50 Pt-Co 以下に減少した。「GVS」はガードナー・パニッシュ・スタンダード（Gardner Panish Standard）を意味する。GVSは約150 Pt-Coスタンダードであ

- 13 -

特開 48-85501 (4)

1-ビス（メタクリロキシ）ジフェニルメタン、
 4,4'-ビス（アクリロキシ）ジフェニルプロパン-2、1,4-（メタクリロキシ）シクロヘキサン、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸シクロオクチル、1,2-ビス（アクリロキシ）エタン、シエチレングリコールの γ -メタクリル酸エステル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-アミノエチル、メタクリル酸2-アミノエチル、アクリル酸5-メトキシ- γ -エトキシエチル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、アクリル酸グリシジロキシ、メタクリル酸グリシジロキシ、 γ -メタクリロキシプロピル（トリメトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシイソブチル（トリメトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピル（トリメトキシ）

- 12 -

み。

実施例 2

80 Pt-Co 着色を有する γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（重量で100 PPMのベンゾキノンを含有する）を同様にして0.1gのビベリレン（1,8-ペンタジエン）で処理した。着色の変化は認められなかった。ビベリレン0.4gにおいて、着色は60 Pt-Co 以下に減少した。イソブレンおよびアロオシメンは同様の効果を示した。

また、本発明の実施態様を要約すると下記のとおりである。

1) ベンゾキノンの存在によって着色した化合物台することのできるオレフィン性不飽和モノマーに、オレフィン性不飽和共役ジエンを、存在する

- 14 -

ベンゾキノンのディールス・アルダー付加反応を生成するのに充分なだけの量に於いて加え、ベンゾキノンの存在によって生じたあまりに強い発色を除去することを特徴とする、酸化重合することのできるオレフィン性不飽和モノマーに於けるベンゾキノンの存在によって生じるあまりに強い発色を減少させる方法。

1) モノマーがアクリル酸エステルである上記態様1の方法

3) アクリル酸エステルがγ-メタクリロキシブ、ロピトリメトキシシランである上記態様2の方法

特許出願人 ユニオン・カーバイド・コーポレーション

代理人 弁護士 小田 島 平 吉

- 1 5 -

特開 42-85501 (5)

5. 添付書類の目録

1. 明 細 書	1 通
図 面	1 通
2. 委任状及びその訳文	各 1 通
譲渡証書及びその訳文	各 1 通
国籍、法人証明書並びにそれらの訳文	各 1 通
3. 優先権証明書及びその訳文	各 1 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住 所

氏 名

住 所

氏 名

住 所

氏 名

住 所

氏 名

(2) 特 許 出 願 人

住 所

名 称

(氏名)

代表者

国 籍

(3) 代 理 人

住 所

東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自転車会館

氏 名

This Page Blank (uspto)